鋼材表面疵近傍におけるサブスケール層内の 粒状酸化物の生成機構

大場 康英*・山下 祐樹*²・大野 光一郎*³・前田 敬之*³
西岡 浩樹*³・清水 正賢*³

Formation Mechanism of Oxide Particles in Subscale Layer around Surface Cracks of Steel

Yasuhide OHBA, Yuki YAMASHITA, Ko-ichiro OHNO, Takayuki MAEDA, Koki NISHIOKA and Masakata SHIMIZU

Synopsis : Since there are many generation factors for surface cracks on steel products manufactured by the processes of continuous casting through billet rolling, it is important for their prevention to identify the process where the surface cracks are generated. In this study, the formation mechanism of the oxide particles in the subscale layer around surface cracks of steel products was investigated towards establishing an estimation method of crack generation temperature. It was found that, the average radius leveled off corresponding with its exposed temperature after enough holding time. The average radii were $0.2\ \mu\text{m}$ and $0.3\ \mu\text{m}$ for 1473K and 1573K, respectively. Those oxide particles were consisted of $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ and $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ phases. Their formation and growth mechanism was as follows: Firstly, $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ precipitates at the internal oxidation reaction front. Then, $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ forms on the $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ particles. The existence of these two phases played an important role to determine the terminal value of the average radius.

Key words : surface crack; internal oxidation; subscale; oxide; particle radius; temperature; diffusion; case-hardening steel; SiO_2 ; Cr_2O_3 ; MnO .

1. 緒言

鋼材の表面疵は、品質上非常に重要な管理項目の一つであり、その低減は、歩留まり向上によるコスト低減や生産性向上等の工業的利益面からも重要な課題である。連続 casting から圧延工程間における表面疵の発生要因は、鋳型内初期凝固、二次冷却、三次冷却、加熱、圧延と非常に多岐に渡る。このため、表面疵防止には、まず表面疵が発生した製造工程の特定が重要となる。ところが、棒鋼などの製品に見られる表面疵を基に、その表面疵の原因となった上工程を特定する技術に視点を合わせた研究は少ない。本研究では、鋼材表面疵の発生温度域推定技術確立のため、表面疵近傍に生成するサブスケール層を構成する粒状酸化物に着目した。これまで、サブスケール層内に析出する酸化物粒子の数や大きさに関する理論的な解析は少なく¹⁻⁴⁾、酸化物粒子の大きさに関しては、Ni, Cu, Agなどの溶媒元素とAl, Si, Crなどの溶質元素それぞれ1種類ずつからなる2元系合金についての研究が行われている⁵⁻¹³⁾が、Fe系合金¹⁴⁻¹⁸⁾や3元系合金¹⁸⁻²²⁾に関する研究例は多くない。また、それらの多くは金属の自由表面に関する研究であり、表面疵のような亀裂の内部近傍で生成する酸化物粒子の大

きさに関する研究は非常に少ない^{15,16)}。そこで、粒状酸化物の粒子半径と加熱条件との関係を明確にするべく、表面疵を模擬した予亀裂を付与した人工疵試験片を用いて高温酸化実験を行い、疵近傍の断面観察を通して、粒状酸化物の生成・成長機構の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 高温酸化実験

供試材の化学成分をTable 1に示す。供試材は、代表的な焼鋼である0.20% Cのクロム鋼(JIS SCr420)である。表面疵を模擬した人工疵は、三点曲げ疲労試験によって本鋼材に狭間隙(7~100 μm)亀裂を発生させる方法で付与した。試験片は、表面に深さ約8mmの人工疵を残すように10×10×15mmの大きさに調整した。高温酸化実験には、縦型電気抵抗炉を用いた。試験片は、人工疵を付与した面が炉下部からのガス流に曝されるように白金バスケット内

Table 1. Chemical composition of the specimen (mass%).

C	Si	Mn	Cr	Al
0.20	0.25	0.80	1.10	0.030

平成21年1月19日受付 平成21年3月16日受理

* 山陽特殊製鋼(株) 研究・開発センタープロセス開発グループ (Process Development Group, Research & Development Center, Sanyo Special Steel Co., Ltd., 3007 Nakashima Shikama-ku Himeji 672-8677)

* 2 九州大学大学院生 (現: 日新製鋼(株)) (Graduate Student, Kyushu University, now Nisshin Steel Corporation Ltd.)

* 3 九州大学大学院工学研究院 (Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University)

Fig. 1. Measurement methods for n , r_{ave} , and f_v .

に設置して炉の均熱帯中央部に吊りし、2NL/minのArガス流中で5K/minで所定の酸化温度(1373K, 1473K, 1573K)まで昇温後、2NL/minの大気ガス流に切り替えて所定の時間(0.3~10.8 ks)酸化させ、Arガス流中で炉外へ取り出して空冷した。酸化実験後の試験片を人工疵と垂直に疵中央部で切断し、樹脂埋込および鏡面研磨後、SEMにて疵深さ約1 mmの領域近傍に存在するサブスケール層のミクロ観察を行った。

2・2 粒状酸化物の粒子半径測定

Fig. 1に、粒状酸化物の粒子半径測定方法の模式図を示す。酸化実験後、疵の狭間隙は、疵内で生成したスケールで塞がっていた。サブスケール層の生成厚みは、疵近傍をSEMにて所定の倍率($\times 3000$)で観察し、合金/スケール界面を端部として内部酸化フロントまでの距離とした。内部酸化フロントは、サブスケール層の厚み方向先端部、SEMで観察可能な大きさ(半径 $0.05 \mu\text{m}$ 程度以上)の粒状酸化物が析出を開始していた位置とした。サブスケール層のSEM観察像から、粒状酸化物の粒子数および各粒子の断面積を測定した。サブスケール層中の全体粒子数を生成粒子数(n)、得られた各粒子の断面積から算出した粒子毎の半径(r_n)、 r_n の平均値を式(1)に示すように粒状酸化物の平均粒子半径(r_{ave})と定義した。

$$r_{ave} = \frac{r_1 + r_2 + \dots + r_{n-1} + r_n}{n} \quad \dots\dots\dots (1)$$

粒子の分散が均一であれば、断面における面積分率は体積分率に等しいとみなせることから²³⁾、粒子の面積分率を求め、これを粒状酸化物の体積分率(f_v)と定義した。また、Fig. 1(b)に示したような合金/スケール界面から $10 \mu\text{m}$ 領域毎の n , r_{ave} , f_v の測定値を、それぞれ n_{10} , r_{10ave} , f_{10v} と定義した。

2・3 粒状酸化物の組成分析

粒状酸化物の組成分析は、合金/スケール界面から $10 \mu\text{m}$ 領域毎にサブスケール層内の任意の粒状酸化物を5粒子ずつ選択し、EDX (OXFORD Energy250)にて行った。EDXで得られた元素割合の分析値を基に、元素ごとに酸化物の組成を SiO_2 , MnO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 と仮定し、酸化物

Fig. 2. SEM image of subscale layer oxidized at 1473K for 2.7 ks.

割合に換算した。この際、分析値には酸化物粒子だけでなく母合金の組成も含まれており、Fe元素は酸化物中のFeと合金中のFeとの分離が困難であるため、今回の調査においてFeは粒状酸化物組成の検討対象から除外した。Feの他の元素については、合金中に含まれる溶質元素分を分析値中のFeの割合に応じて分析値から差し引き、補正した。

合金/スケール界面から内部酸化フロント方向のサブスケール層内の溶質元素分布は、EPMA (島津製作所 EPMA1600)にて $150 \mu\text{m}$ 幅でマッピング分析し、幅方向の測定値の平均値を分析値とした。

3. 実験結果

3・1 サブスケール層の生成厚み

Fig. 2に、疵近傍で生成したサブスケール層のSEM写真の一例を示す。酸化物粒子は、ほぼ丸い形状をしていた。サブスケール層内の厚み方向中央付近では粒子径の大きな粒状酸化物が分布し、内部酸化フロント近傍と比較してその生成密度が低い傾向が認められた。粒状酸化物には、SEM写真で黒色の相と灰色の相の2相が認められた。黒色の相はSiおよびMnが検出されたことから MnO-SiO_2 系の酸化物相、灰色の相はCrおよびMnが検出されたことから $\text{MnO-Cr}_2\text{O}_3$ 系の酸化物相と同定できた。

Fig. 3に、各温度におけるサブスケール層の生成厚みを

示す。サブスケール層の生成厚みは、保持時間の経過に伴って放物線則に沿って増加し、酸化温度が高いほど増加する傾向を示した。

3・2 粒状酸化物の粒子半径

Fig. 4に、各温度におけるサブスケール層全体の粒状酸化物の平均粒子半径(r_{ave})を示す。 r_{ave} は、酸化初期の一定期間増加し、その後は酸化温度に応じた値に収束する傾向が認められた。 r_{ave} の収束値は、酸化温度が高い条件ほど大きくなった。これより、鋼材表面疵の r_{ave} から、その表面疵の発生温度域を推定し、製造工程内の温度履歴と比較することで、表面疵の発生工程が特定できると考えられる。

保持時間の経過と共に r_{ave} の値が収束する傾向が認められたことから、粒状酸化物の生成・成長挙動について調査した。Fig. 5に合金/スケール界面からの距離が0~10 μm の領域における保持時間と n_{10} 、 r_{10ave} 、 f_{10V} との関係を示す。 n_{10} は、粒状酸化物の生成初期が最も多く、酸化初期の一定期間減少し、その後は一定値に収束する傾向を示した。 r_{10ave} および f_{10V} は、酸化初期の一定期間増加し、その後は一定値に収束する傾向を示した。これら n_{10} 、 r_{10ave} 、 f_{10V} の経時変化は、2.7ks頃までは n_{10} の減少と共に r_{10ave} および f_{10V} は増加し、それ以降はサブスケール層内のこの領域において、新たな酸化物の生成・成長が生じなかったことを

意味すると考えられる。

Fig. 6に、合金/スケール界面からの距離0~10 μm 領域における粒状酸化物の粒子半径分布を示す。図より、保持時間の経過と共に半径0.1 μm 程度の微小な酸化物粒子数が著しく減少し、半径0.2~0.3 μm 程度の酸化物粒子数がわずかに増加した。これより、Fig. 5での n_{10} の減少は、半径0.1 μm 程度の微小な酸化物粒子が減少したことによると考えられる。一方 r_{10ave} は、酸化物粒子の成長によって増大するだけでなく、粒子半径の平均値を引き下げている0.1 μm 程度の微小な酸化物粒子数が減少したことによっても増大することから、これら二つの効果によるものと考えられる。これらの結果から、粒子の成長機構としてオストワルド成長^{2,24,25)}のような、小さな粒子の消失がより大きな粒子の成長に関与している可能性が示唆される。これらFig. 5およびFig. 6に示した傾向は、合金/スケール界面からの距離が10~20 μm や20~30 μm 等、他の領域においても同様に確認された。

Fig. 7に、1473Kにおいて r_{ave} が収束したと判断した2.7ks以降の r_{10ave} の分布を示した。これより、 r_{10ave} は、合金/スケール界面近傍および内部酸化フロント近傍で小さく、サブスケール層の中央部で極大を示す傾向が認められた。極大値は、酸化時間の長時間化と共に大きくなり、極大値の位置と合金/スケール界面との距離も大きくなっ

Fig. 3. Relationship between holding time and subscale layer thickness.

Fig. 4. Relationship between holding time and r_{ave} .

Fig. 5. Relationship between n_{10} , r_{10ave} , f_{10V} and holding time between 0 to 10 μm from a metal-scale interface on samples oxidized at 1473K. a) n_{10} , b) r_{10ave} , c) f_{10V} .

Fig. 6. Transition of oxide particle size distribution between 0 to 10 μm from a metal-scale interface on samples oxidized at 1473K.

Fig. 7. r_{10ave} profiles of samples oxidized at 1473K.

た。また、 $r_{10\text{ave}}$ の経時変化に注目すると、各時間における極大値を示した位置より合金/スケール界面側の各位置での $r_{10\text{ave}}$ 値はいずれも一致しており、 $r_{10\text{ave}}$ 値は合金/スケール界面からの距離に応じた値に収束する傾向が認められた。これらの傾向は、1373Kおよび1573Kでも同様に認められた。

Fig. 8に、1473K-7.2ks保持によって生成したサブスケール層中の f_{10V} 分布を示す。 f_{10V} は、合金/スケール界面～50 μm までの領域においてほぼ一定値となった。この一定となった値は、Fig. 5に示した2.7ks経過後に収束した f_{10V} の値と一致した。これらの結果は、 f_{10V} の上限値が鋼材中全領域で一定となることを示唆しており、その値は、粒状酸化物を構成する溶質元素Si, Cr, Mnの合金中における初期濃度によって決定されると考えられる。

3・3 粒状酸化物の組成

Fig. 9に、1473K-10.8ks保持によって生成した粒状酸化物の組成を示す。粒子半径が0.25 μm 以下の粒状酸化物は、大部分がMnO-SiO₂系であった。これに対し、粒子半径が0.50 μm 以上の粒状酸化物は、Cr₂O₃の含有割合が高かった。これより、粒状酸化物の組成は、粒子半径と相関が認められ、小径粒子はSiO₂の含有割合が高く、大径粒子はSiO₂の含有割合が低減してCr₂O₃の含有割合が高くなり、MnO

Fig. 8. Oxide volume fraction profile of sample oxidized at 1473K for 7.2 ks.

Fig. 9. Chemical compositions of the oxide particles oxidized at 1473K for 10.8 ks.

は粒子半径に関わらず40～60mol%含有される傾向が認められた。これらの傾向は、加熱温度1373Kおよび1573Kにおいても同様に認められた。また、酸化物組成がSiO₂系からCr₂O₃系に遷移した酸化物粒子半径は、加熱温度が高い方が大きく、加熱温度1473Kでは0.40 μm 程度、1373Kでは0.20 μm 程度であった。MnO-SiO₂、Mn₂O₃-Cr₂O₃、SiO₂-Cr₂O₃それぞれの2元系状態図²⁶⁾より、MnO-SiO₂系における主要な複合酸化物としてMn₂SiO₄およびMnSiO₃の2つが存在し、Mn₂O₃-Cr₂O₃系における主要な複合酸化物としてMnCr₂O₄が存在するが、SiO₂-Cr₂O₃系においては複合酸化物を生成しないことが確認できる。これらの知見は、Fig. 9に示した粒状酸化物組成が、MnO-SiO₂系ではMnO·SiO₂から2MnO·SiO₂近傍に多く、MnO-Cr₂O₃系ではMnO·Cr₂O₃近傍に多かったことと一致する。

以上より、SiO₂-MnO-Cr₂O₃の3元系内部の組成に相当する粒状酸化物は、その組成の複合酸化物を意味するのではなく、MnO-SiO₂系の複合酸化物相とMnO-Cr₂O₃系の複合酸化物相との平均値を意味すると考えられる。

3・4 サブスケール層内の酸素および溶質元素の濃度分布

Fig. 10に、1573Kで生成したサブスケール層から未酸化層にかけてのSi, Cr, MnおよびOの濃度分布を示す。図中の矢印は、各溶質元素が合金中における初期濃度から最も減少していた位置を示している。サブスケール層内では、Cr, Mn濃度が合金中における初期濃度よりも増加していた。これは、サブスケール層の生成によって合金中のCrおよびMnが、Cr₂O₃、MnO酸化物の析出で消費されたのに伴って固溶Cr, Mnの濃度勾配が生じたため、未酸化層中からCrおよびMnが拡散してきたためである。このため、サブスケール層内におけるSi, Cr, Mnの分析値は、合金中に残存している溶質元素量と酸化物中の析出量との総和を測定領域で除した平均値となり、内部酸化フロント近傍においては、溶質元素濃度が合金中における初期濃度よりも低下する領域が生じる。この、溶質元素濃度が合金中における初期濃度から最も減少していた位置は、その元素の酸化物の析出開始位置に相当する²⁷⁾。図中に示した矢印の位置から、Si, Mn濃度の最減少位置は内部酸化フロント

Fig. 10. Concentration profiles of Si, Cr, Mn and O across the subscale layer oxidized at 1573K for 1.2 ks.

にほぼ一致していたが、Cr濃度の最減少位置は内部酸化フロントよりも10 μm 程度合金/スケール界面側であった。Cr濃度の最減少位置と内部酸化フロントとの距離は、加熱温度が高くなるのに伴って大きくなる傾向が認められ、1373Kでは約3 μm 、1473Kでは約8 μm であった。

O濃度は、内部酸化フロントから合金/スケール界面方向へ向けて徐々に増加し、サブスケール層厚みの中央部から合金/スケール界面側では、1.7mass%程度でほぼ一定値を示した。1573Kにおける γ -Fe中の溶解酸素量は、10~20ppm程度^{28,29)}であるので、EPMAで分析されたOは、大部分がサブスケール層中に析出した粒状酸化物中のOと考えられた。

4. 考察

4.1 サブスケール層の生成モデル

鋼材表面近傍に観察されるサブスケール層は、Si, Cr, Mn, Alなどの溶質元素がFe合金中で内部酸化することで生成する。内部酸化の理論については、多く^{1,19,27,30,31)}の研究がある。内部酸化は、溶媒金属よりも酸素親和力の大きい溶質元素を含む合金において、合金中の酸素の拡散が溶質元素の拡散に比較して著しく大きい場合に起こる。Fig.11に、Wagner²⁷⁾の内部酸化に対する酸素および溶質元素濃度分布の模式図を示す。ここで、 ξ はサブスケール層の生成厚み、 $N_0^{(s)}$ は合金中の酸素溶解度、 N_0 はサブスケール層中の酸素濃度、 $N_B^{(0)}$ は合金中における溶質の初期濃度、 N_B は溶質濃度である。 N_0 は、合金/スケール界面での最大値 $N_0^{(s)}$ から濃度勾配をもってサブスケール層中を減少し、内部酸化フロントで零となる。この N_0 の濃度勾配は、ほぼ直線とみなすことができる³²⁾。溶質元素は、内部酸化によって酸化物として析出することで消費され、内部酸化フロント近傍で濃度低下が起こる³³⁻³⁵⁾。この溶質濃度の低下に対して鋼材内部から合金/スケール界面方向への溶質元素の拡散が起こり、 N_B の分布が生じる。

内部酸化層厚み ξ について、Wagner²⁷⁾が内部酸化モデルから導出した理論式を式(2)に示す。

$$\xi = \left[\frac{2N_0^{(s)}D_0}{vN_B^{(0)}} t \right]^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 D_0 は溶媒金属中の酸素の拡散係数、 t は時間、 v は溶質原子1個あたりが消費する酸素原子の数である。 ξ と t との関係について、本実験結果においてもFig.3で示したように放物線則が成り立っており、サブスケール層の生成過程は合金内部への酸素の拡散で律速されていると考えられる。Table 2に、酸化物組成に対する v およびJIS SCr420鋼における $N_B^{(0)}$ の値を示し、Fig.12に、式(2)を用いて求めた1473Kおよび1573Kにおけるサブスケール層厚

Fig. 11. Schematic representation of oxygen and solute concentration profile for internal oxidation process.

Table 2. Property values used for theoretical analysis.

Oxide	v	$N_B^{(0)}$
SiO ₂	2	0.0049
Cr ₂ O ₃	1.5	0.0117
MnO	1	0.0080
MnSiO ₃	1.5	0.0129
MnCr ₂ O ₄	1.33	0.0197

Fig. 12. Relationship between holding time and subscale layer thickness a) 1473K, b) 1573K.

みの計算値および実測値を示す。計算には、Table 2に示した値と $N_0^{(s)}$ および D_0 としてSwisherら²⁸⁾がFe-Al合金での実験から得た値を用い、サブスケール層を構成する酸化物としてSiO₂、Cr₂O₃、MnO、MnO·SiO₂、MnO·Cr₂O₃の5種類を検討対象とした。Fig.12より、1473Kにおけるサブスケール層厚みの実測値は、MnO·Cr₂O₃の計算値と良い一致を示し、1573KではMnO·Cr₂O₃よりもMnO·SiO₂の計算値と良く一致する傾向が認められた。これは、Fig.10で述べたように、加熱温度が高いほどCr濃度の最減少位置

と内部酸化フロントとの距離が大きかったことから、加熱温度が高いほど $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の析出開始時期が内部酸化フロントの進行から遅れ、内部酸化フロントで析出する $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ が内部酸化フロントの進行速度を支配する割合が高まったためと考えられる。また、加熱温度が高い条件の方が低い条件よりも、粒状酸化物の主組成が $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 系から $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系へと変化する粒子半径がより大きかったのは、内部酸化フロントで析出した $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 系粒子が、 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系酸化物の析出開始までにより粒成長するためと考えられる。サブスケール層厚みの理論計算において、析出する酸化物が $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ もしくは $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ のときに実測値と良い一致を示したことは、3・3節で述べたように、JIS SCr420 鋼のサブスケール層を構成する粒状酸化物の組成が $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ および $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ であったことと一致する。

サブスケール層厚みが放物線則に従うことから、サブスケール層生成時における内部酸化フロントの進行速度定数を K とすると、式(3)の関係が成り立つ。

$$\xi^2 = Kt \dots \dots \dots (3)$$

Fig.13に、保持時間と ξ^2 との関係を示す。各直線の傾きから K が得られる。

Fig.14に、加熱温度の逆数 T^{-1} と $\log_{10} K$ との関係を示す。 $\log_{10} K$ は T^{-1} に対して直線の関係にあることから、 K は Arrhenius の式に従い、 K として式(4)を得た。

$$K = 2.88 \times 10^{-4} \exp \left(- \frac{241.3 \times 10^3}{RT} \right) [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 R は $8.31 [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$ 、 T は絶対温度 $[\text{K}]$ である。式(4)より、内部酸化を進行させるための活性化エネルギーは、 $241.3 [\text{kJ}]$ と見積もられた。

式(2)と式(3)とを比較すると、 K として式(5)の関係が得られる。

$$K = \frac{2N_0^{(S)}D_0}{vN_B^{(0)}} \dots \dots \dots (5)$$

Fig. 13. Relationship between holding time and square thickness of subscale layer.

Fig. 14. Relationship between reciprocal of heating temperature and $\log_{10} K$.

Fig. 15. Relationship between heating temperature and $N_0^{(S)}$.

式(5)より、サブスケール層生成時の内部酸化フロントの進行速度は、溶質濃度が高いほど低減し、析出粒子の種類では溶質原子1個あたりが消費する酸素原子の数が少ない方が増加することがわかる。また、 $N_0^{(S)}$ が大きくなるほど合金内部への酸素の拡散が促進されることから、溶解度と拡散係数との積 $N_0^{(S)}D_0$ は、酸素の透過能と見なせる。式(5)より、 $N_0^{(S)}D_0$ として式(6)が得られる。

$$N_0^{(S)}D_0 = \frac{vN_B^{(0)}}{2} K \dots \dots \dots (6)$$

$N_0^{(S)}D_0$ は、式(4)で得られた K とサブスケール層を構成する酸化物の組成および合金組成から決定される定数 $vN_B^{(0)}/2$ との積で表される。これより、サブスケール層を構成する酸化物の種類が決まれば、式(4)、式(6)および Table 2 に示した値から、 $N_0^{(S)}D_0$ が算出できる。これまでに述べたように、JIS SCr420 鋼の表面近傍で生成する粒状酸化物の組成は $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 系および $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系であったことから、析出酸化物として $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ および $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ である場合について $N_0^{(S)}D_0$ 値を算出し、これを Swisher ら²⁸⁾ の D_0 値で除することで合金/スケール界面の溶解酸素濃度 $N_0^{(S)}$ を見積もった。得られた $N_0^{(S)}$ の値を Fig.15 に示す。図には、Swisher ら²⁸⁾ の実験値を併記した。 $N_0^{(S)}$ は加熱温度の上昇と共に増加し、Swisher らの値と良い一致を示した。

4・2 粒状酸化物の生成および成長機構

2元系合金では、サブスケール層内に析出する酸化物粒子の大きさは、高溶質元素濃度の合金や高加熱温度および低酸素分圧条件で粗大となり^{10-12,16,17,19,34)}、さらに、内部酸化の進行と共に、より内部に析出する粒子ほど粗大化する^{4-6,12,13)}ことが知られている。

Böhm ら⁴⁾は、サブスケール層生成時における析出物の核生成を定量的に取扱い、酸化物粒子の数は合金/スケール界面から析出位置までの距離の3乗に反比例し、粒子半径は合金/スケール界面からの距離に比例して大きくなることを示した。これは、内部酸化が進行すると、内部酸化フロントにおける N_0 の勾配が小さくなり、1個

の酸化物粒子が析出して次の粒子が析出するまでの距離が大きくなり、その間に含まれる溶質原子が1個の粒子の成長に消費されるためである。析出後の酸化物については、オストワルド成長によって粗大化するという報告^{1,2,36)}と、成長しない⁹⁾とする報告がある。

JIS SCr420鋼では、Fig. 5およびFig. 6で前述したように、合金/スケール界面からの距離が同じ領域における酸化物粒子数(n_{10})と $r_{10\text{ave}}$ の経時変化より、内部酸化フロントでの析出開始時が n_{10} は最も多くて $r_{10\text{ave}}$ は最小を示し、時間の経過と共に n_{10} は減少して $r_{10\text{ave}}$ は増加した。これより、JIS SCr420鋼では内部酸化フロントで析出した酸化物は、その後粒子の消滅を伴いながら成長しており、これは2元系合金における内部ほど粒子径が粗大化する現象とは異なる。この要因としては、JIS SCr420鋼で析出する酸化物には内部酸化フロントで析出する $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ と、その後析出する $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の2種類が存在することと、この2種類の酸化物が別々の粒状酸化物として析出するのではなく、内部酸化フロントで析出した $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子を核としてこの周囲に $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が析出することと考えられる。

サブスケール層内に析出する酸化物粒子の大きさは、その酸化物の生成自由エネルギー(ΔG)が小さいほど微細となる^{19,31)}。 ΔG は、 $\text{SiO}_2 < \text{MnO} < \text{Cr}_2\text{O}_3$ の順番であることから、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ の方が $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ よりも小さいと考えられる。これより、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子の方が $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 粒子よりも微細となることが示唆され、これは本実験結果にも当てはまる。Ni-Si合金やCu-Al合金等の2元系合金では、常に SiO_2 や Al_2O_3 等の同一組成の酸化物が析出するため、より内部に析出する粒子ほど粗大化するのに対し、JIS SCr420鋼では、内部酸化フロントで析出する $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ が $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ よりも常に微細であるため、サブスケール層の厚み方向中央部で $r_{10\text{ave}}$ の極大(以下、 $r_{10\text{ave,Max}}$ と称する)が生じたと考えられる。合金/スケール界面から $r_{10\text{ave,Max}}$ の位置(以下、 $\xi_{r10\text{ave,Max}}$ と称する)までを見ると、内部酸化の進行と共に内部ほど酸化物粒子の粗大化が

Fig. 16. Relationship between subscale layer thickness, $\xi_{r10\text{ave,Max}}$, and holding time oxidized at 1473K.

Fig. 17. Relationship between holding time and Δt .

Fig. 18. Relationship between square root of Δt and $\Delta r_{10\text{ave,Max}}$.

起っていると見ることができる。 $\xi_{r10\text{ave,Max}}$ が内部に移動するのに伴って $r_{10\text{ave,Max}}$ が大きくなるのは、ある時間 t_1 に内部酸化フロントが到達した位置(以下、 ξ_1 と称する)が、サブスケール層の厚み(ξ)の増加に伴って $\xi_{r10\text{ave,Max}}$ となるまでの経過時間(以下、 Δt と称する)の影響が大きいと考えられることから、以下の通りの検討を行った。Fig.16に、1473Kにおける保持時間(t)と $\xi_{r10\text{ave,Max}}$ との関係について、 ξ と共に示す。 $\xi_{r10\text{ave,Max}}$ は、保持時間の増加に伴ってより内部に移動した。保持時間と $\xi_{r10\text{ave,Max}}$ との関係を近似すると、式(7)の関係が得られた。

$$\xi_{r10\text{ave,Max}} = 14.5 t^{0.57} \dots\dots\dots (7)$$

ξ_1 として、式(3)から式(8)の関係が得られる。

$$\xi_1 = K^{1/2} t^{1/2} \dots\dots\dots (8)$$

t_1 から Δt 経過後の t における $\xi_{r10\text{ave,Max}}$ が ξ_1 と等しくなることから、式(7)、式(8)および1473Kにおける K 値を式(4)から求めると、 t_1 として式(9)の関係が得られる。

$$t_1 = 0.27 t^{1.14} \dots\dots\dots (9)$$

t と式(9)で示した t_1 との差から Δt が得られる。Fig.17に、 t と Δt との関係を示す。 Δt は、 t の増加に伴ってほぼ直線的に増加する傾向を示した。 $\Delta t=0$ における $r_{10\text{ave,Max}}$ の初期値が r_{ave} の初期値に等しいとすると、その値はFig. 4から $0.1 \mu\text{m}$ となる。これより、Fig.18に $\Delta t^{1/2}$ と $r_{10\text{ave,Max}}$ の初期値からの増分(以下、 $\Delta r_{10\text{ave,Max}}$ と称する)との関係を示す。 $\Delta r_{10\text{ave,Max}}$ は、 $\Delta t^{1/2}$ に対して直線関係を示した。これより、 $\Delta r_{10\text{ave,Max}}$ は、 Δt の増加に伴って拡散律速を示唆する放物線則に従って増加すると言える。

Δt の間に、内部酸化フロントで析出した酸化物粒子の消滅および消滅せずに成長した酸化物粒子を核とした粗大化が起こり、 $r_{10\text{ave}}$ は増大する。この際、消滅した $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子は再固溶して他の $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子の粗大化に消費されると考えられる。 $\Delta r_{10\text{ave,Max}}$ の増加が拡散律速と考えられたこと、および $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子の粗大化が、内部酸化フロントでの析出後に粒子数の減少を伴っていたことから、この機構がオストワルド成長によると仮定し、内

部酸化フロントの通過後に $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が析出を開始するまでの $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子による粗大化継続時間（以下、オストワルド成長継続時間、 t_{Ostwald} と呼称する）について、以下の通りの検討を行った。 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 相単独で構成された粒状酸化物の最大粒子半径は、Fig. 9 で述べた粒子半径と酸化物組成との関係から、1473K では $0.25 \mu\text{m}$ 程度であった。同様に、1373K では、 $0.10 \mu\text{m}$ 程度であった。これより、それぞれの加熱温度でこれらの粒子半径以下であれば、内部酸化フロントで析出した $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子がオストワルド成長によって粗大化したと仮定する。式(10)に、オストワルド成長の理論式を示す^{2,24,25)}。

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8\sigma V_{\text{ox}} D_0 N_0}{9\nu RT} t \quad \dots\dots\dots(10)$$

ここで、 $\bar{r}_0$ は $t=0$ における平均粒子半径、 σ は析出粒子と合金間の界面自由エネルギーである。析出粒子を MnSiO_3 とすると、 MnSiO_3/Fe 間の σ については明らかではない。和才ら³⁷⁾は、酸化物のエンタルピー (H_{oxide}^0) と式(11)、式(12)から σ を見積もる方法が有効であると報告している。

$$\sigma^* = -6215 + 0.121(-H_{\text{oxide}}^0) \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\sigma^* = \sigma N^{1/3} V_{\text{ox}}^{2/3} \quad \dots\dots\dots(12)$$

ここで、 N はアボガドロ数、 V_{ox} は析出酸化物のモル容積である。 MnSiO_3/Fe 間の σ を和才ら³⁷⁾の方法で求めた結果、 $1.66 [\text{J} \cdot \text{m}^{-2}]$ という値を得た。 MnSiO_3 は、ロードナイト (Rhodonite) という鉱物名で知られており、ロードナイトの比重が 3.6 であることから、 MnSiO_3 の V_{ox} として $3.64 \times 10^{-5} [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$ を得た。オストワルド成長の理論から予想される粒子半径の理論分布曲線^{2,24,25)}では、式(10)で得られる平均粒子半径の 1.5 倍までの範囲に粒子半径は分布する。これより、前述した粒子半径 $0.10 \mu\text{m}$ (1373K) と $0.25 \mu\text{m}$ (1473K) とは $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 単相粒子の最大値であることから、式(10)で得られる粒子半径の 1.5 倍の大きさが $0.10 \mu\text{m}$ (1373K) と $0.25 \mu\text{m}$ (1473K) となるのに要する時間を MnSiO_3 粒子の t_{Ostwald} とする。以上の仮定のもと、式(10)と Swisher ら²⁸⁾の D_0 値および MnSiO_3 について見積もった諸物性値を用い、Fig.19 に N_0 に対する MnSiO_3 粒子の t_{Ostwald} との関係を示す。1373K の $N_0^{(S)}$ 値が 10.9 ppm, 1473K では 15.3 ppm であることから、サブスケール層の生成開始直後 $N_0 \equiv N_0^{(S)}$ であるときに t_{Ostwald} は最短となり、1373K では 0.04 ks, 1473K では 0.18 ks との推算値を得た。サブスケール層の生成が進行すると、 MnSiO_3 粒子がオストワルド成長している領域における N_0 の最大値は、 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の析出開始位置直前での値に相当する。サブスケール層内での N_0 の分布はほぼ直線とみなせる³²⁾ことから、 $N_0^{(S)}$ および ξ の値から N_0 を見積もることができる。例えば、1373K で 3.6 ks 経過後の ξ は $20 \mu\text{m}$ であり、内部酸化フロ

Fig. 19. Relationship between N_0 and Ostwald ripening time with MnSiO_3 particles.

ントと Cr の最減少位置との距離が $3 \mu\text{m}$ であることから、 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の析出開始位置直前での N_0 は、1.6 ppm 程度となる。同様に 1473K で 3.6 ks 経過時点では、 ξ が $60 \mu\text{m}$ 、内部酸化フロントと Cr の最減少位置との距離が $8 \mu\text{m}$ であることから、 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の析出開始位置直前での N_0 は、2.0 ppm 程度となる。このとき、1373K および 1473K での t_{Ostwald} は、それぞれ 0.28 ks および 1.37 ks と推算できた。1373K および 1473K で t_{Ostwald} 経過する間の内部酸化フロントの進行距離は、サブスケール層の生成開始直後ではそれぞれ $2.7 \mu\text{m}$ および $11 \mu\text{m}$ 、3.6 ks 経過後ではそれぞれ $1 \mu\text{m}$ および $9 \mu\text{m}$ となり、これらの値は内部酸化フロントと Cr の最減少位置との距離の実測値に対して良い一致を示した。これは、上記仮定の通り、内部酸化フロントの通過後から $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が析出を開始するまでの期間における $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子の粗大化が、オストワルド成長によって進行することを意味していると考えられる。

以上、これまでに明らかとなった知見のまとめとして、Fig.20 に JIS SCr420 鋼の表面近傍における粒状酸化物の生成・成長機構の模式図を示す。Stage A では、粒状酸化物の生成段階を示しており、内部酸化フロントにおいて $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 系の酸化物粒子が生成する。Stage B では、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 系酸化物の成長段階を示しており、内部酸化フロントで生成した $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 系粒子の一部が消失し、残りの粒子が成長する。Stage C では、 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系酸化物の析出による粒状酸化物の成長段階を示しており、Stage B で消失せずに残った $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 系粒子を核として $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系酸化物が析出し、粒状酸化物の粗大化が進行する。Stage D では、析出した酸化物の体積分率が最大値に達し、生成も成長も生じない段階を示している。粒状酸化物は、Stage B まではほぼ $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 系の一相から構成された粒子であるが、Stage C を経て粗大化すると、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 系と $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系の 2 相から構成された粒子となる。 r_{ave} は、サブスケール層の厚み、粒状酸化物の粒子数や粒度分布、酸化物の体積分率など、サブスケール層全体の諸情報を内包しており、次に示す 4 つの条件によって決定されると考えられる。

Fig. 20. Sequence of oxide particle generation and growing near the surface crack of SCr420 steel. a) Stage A, b) Stage B, c) Stage C, d) Stage D.

Fig. 21. Relationship between exposed temperature and the terminal value of the average radius of oxide particles.

- 1) Stage Aにおける $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子の析出密度
- 2) Stage Bにおける $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子の消失割合
- 3) Stage Cにおける $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 析出による粗大化
- 4) Stage Dにおける析出酸化物の体積分率の最大値

4・3 実鋼片における表面疵発生工程の特定

Fig. 4に示した結果から、加熱温度と r_{ave} の収束値との間には、Fig.21に示す関係が得られた。

Fig.22に、実工程で検出された代表的な表面疵として、0.20% CのSCr鉛快削鋼（疵a）およびJIS SCr420はだ焼鋼（疵b）について、鋼片疵の断面ミクロ組織を示す。疵a）と疵b）とは、傾きや開口幅等の断面形状は似ているが、疵近傍に生成している粒状酸化物の特徴が異なっていた。それぞれの疵の r_{ave} は、疵a）が $0.24 \mu\text{m}$ 、疵b）が $0.18 \mu\text{m}$ であった。これらの r_{ave} 値とFig.21に示した加熱温度と r_{ave} 。

Fig. 22. Cross-sectional micrographs of surface cracks on billets. a) $r_{\text{ave}} = 0.24 \mu\text{m}$, b) $r_{\text{ave}} = 0.18 \mu\text{m}$.

Fig. 23. Continuous casting-billet rolling process.

の収束値との関係から、それぞれの疵が曝された温度域は、疵a）が1550K程度、疵b）が1400K程度と推定できた。

Fig.23に、連続 casting から圧延工程の概略を示す。製造工程における主な温度域は、加熱炉が1550K程度、分塊圧延が1400K程度であった。鋼材が辿ったこれらの熱履歴と r_{ave} から推定された温度域との比較により、Fig.22に示した疵a）は、分塊圧延前の加熱炉装入以前に発生していた鱗片の割れを起源として発生し、疵b）は、分塊圧延時に発生したと考えられた。1550Kで r_{ave} 値が収束するまでには、Fig. 4に示したように、3.6ks程度と長時間必要であるが、加熱炉での鱗片の在炉時間が10.8ks程度であることから、疵a）の r_{ave} 値は収束後の値と考えられる。一方、分塊圧延時に発生した疵が1400K程度の温度域に曝される時間は0.3ks程度と短時間であるが、 r_{ave} 値が収束するまでの時間は温度が低くなるのに伴って短くなることから、疵b）の r_{ave} 値もほぼ収束後の値と考えられる。

以上より、鋼材表面疵近傍に生成する粒状酸化物の r_{ave} 値から、その表面疵の発生温度域を推定し、この温度域と製造工程内での温度履歴との比較によって表面疵の発生工程を特定できた。

5. 結言

鋼材表面疵の発生温度域推定技術確立のため、鋼材表面疵近傍に生成するサブスケール層を構成する粒状酸化物の

平均粒子半径に着目した。粒状酸化物の生成機構を明らかにするため、JIS SCr420鋼を供試材とした人工疵試験片を用いた高温酸化実験を行い、以下の知見を得た。

(1) サブスケール層の生成厚みは、加熱温度の上昇に伴って増大し、保持時間の増加に伴って放物線則に沿って増加した。

(2) $r_{ave.}$ は、酸化初期の一定期間増加し、その後は温度に応じた値に収束した。

(3) 粒状酸化物の生成から成長過程では、半径 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度の微小な酸化物粒子の減少によって n_{10} が低減し、 $r_{10ave.}$ は n_{10} の低減と共に増加した。これより、粒子の成長機構として、小さな粒子の消失がより大きな粒子の成長に関連していると考えられた。

(4) 粒状酸化物の組成は、粒子半径と相関が認められ、小径粒子では SiO_2 の含有割合が高く、大径粒子では SiO_2 の含有割合が低減して Cr_2O_3 の含有割合が高かった。

(5) 粒状酸化物は、内部酸化フロントで生成した $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子を核として $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が析出することによって成長していた。この2種類の酸化物相の存在が、平均粒子半径が温度に応じた大きさに収束する機構に重要な役割を果たしていた。これより、 $r_{ave.}$ は、内部酸化フロントにおける $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子の析出密度、その後の $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子の消失割合、 $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の析出による粗大化、粒状酸化物の体積分率の最大値によって決定されたと考えられた。

(6) 加熱温度と $r_{ave.}$ の収束値との関係より、鋼材表面疵近傍に生成する粒状酸化物についての $r_{ave.}$ 値からその表面疵の発生温度域を推定し、この温度域と製造工程内の温度履歴との比較によって表面疵の発生工程が特定できた。

記号

- D_0 : 溶媒金属中における酸素の拡散係数 (m^2/s)
 f_v : サブスケール層内における粒状酸化物の体積分率 (-)
 f_{10v} : 合金/スケール界面から $10\ \mu\text{m}$ 領域毎の粒状酸化物の体積分率 (-)
 ΔG : 酸化物の生成自由エネルギー (J)
 H_{oxide}^0 : 酸化物のエンタルピー (J/mol)
 K : サブスケール層生成時における内部酸化フロントの進行速度定数 (m^2/s)
 N : アボガドロ数 (-)
 $N_B^{(0)}$: 合金中の溶質の初期濃度、モル分率 (-)
 N_B : 合金中の溶質濃度、モル分率 (-)
 $N_O^{(S)}$: 合金中の酸素溶解度、モル分率 (-)
 N_O : サブスケール層内での合金中の溶解酸素濃度、モル分率 (-)
 n : サブスケール層内における粒状酸化物の全粒子数 (-)
 n_{10} : 合金/スケール界面から $10\ \mu\text{m}$ 領域毎の粒状酸化物の粒子数 (-)
 R : 気体定数 ($\text{J/K} \cdot \text{mol}$)
 r_n : 粒状酸化物の粒子半径 (μm)
 $r_{ave.}$: サブスケール層内における粒状酸化物の平均粒子半径 (μm)
 $r_{10ave.}$: 合金/スケール界面から $10\ \mu\text{m}$ 領域毎の粒状酸化物の平均粒子半径 (μm)

- $r_{10ave.Max.}$: $r_{10ave.}$ の極大値 (μm)
 $\Delta r_{10ave.Max.}$: $r_{10ave.Max.}$ の初期値からの増分 (μm)
 $\bar{r}_0$: $t=0$ における粒状酸化物の平均粒子半径 (μm)
 T : 絶対温度 (K)
 t : 時間 (ks)
 t_1 : $\xi_{r10ave.Max.}$ の位置に内部酸化フロントが到達した時間 (ks)
 $t_{Ostwald}$: オストワルド成長継続時間 (ks)
 Δt : t_1 から t までの経過時間 (ks)
 V_{OX} : 酸化物のモル容積 (m^3/mol)
 v : 酸化物を生成する際に溶質原子1個あたりが消費する酸素原子の数 (-)
 ξ : サブスケール層の生成厚み (μm)
 ξ_1 : t_1 における内部酸化フロントの位置、合金/スケール界面からの距離 (μm)
 $\xi_{r10ave.Max.}$: $r_{10ave.Max.}$ の位置、合金/スケール界面からの距離 (μm)
 σ : 酸化物と合金間の界面自由エネルギー (J/m^2)

文 献

- 1) R.A.Rapp: *Corrosion*, **21** (1965), 382.
- 2) C.Wagner: *Z. Elektrochem.*, **65** (1961), 581.
- 3) M.Kahlweit: *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **32** (1962), 1.
- 4) G.Böhm and M.Kahlweit: *Acta Metall.*, **12** (1964), 641.
- 5) D.L.Wood: *Trans. AIME*, **215** (1959), 925.
- 6) O.Preston and N.J.Grant: *Trans. AIME*, **221** (1961), 164.
- 7) J.L.Meijering: *Trans. AIME*, **218** (1960), 968.
- 8) L.J.Bonis and N.J.Grant: *Trans. AIME*, **224** (1962), 308.
- 9) P.Bolsaitis and M.Kahlweit: *Acta Metall.*, **15** (1967), 765.
- 10) S.Goto and S.Koda: *J. Jpn. Inst. Met.*, **31** (1967), 1278.
- 11) S.Goto and S.Koda: *J. Jpn. Inst. Met.*, **34** (1970), 319.
- 12) O.Michikami: *J. Jpn. Inst. Met.*, **42** (1978), 484.
- 13) M.Sato: *J. Jpn. Inst. Met.*, **44** (1980), 576.
- 14) S.Hayashi and T.Narita: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 1204.
- 15) S.Harada, A.Kusano and H.Misumi: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), S544.
- 16) A.Kusano, H.Misumi and S.Harada: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 52.
- 17) F.Matsuno and S.Nishikida: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 301.
- 18) J.Richart, L.H.Van Vlack and R.G.Wells: *Metals Engineering Quarterly*, **13** (1973), 50.
- 19) F.N.Rhines: *Trans. AIME*, **137** (1940), 246.
- 20) T.Igarashi, M.Shibata and Y.Kodama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **44** (1980), 378.
- 21) T.Igarashi, Y.Amano and Y.Kodama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **44** (1980), 501.
- 22) T.Igarashi, M.Shibata and M.Osada: *J. Jpn. Inst. Met.*, **44** (1980), 1217.
- 23) T.Sakuma and T.Nishizawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **10** (1971), 279.
- 24) T.Sakuma, J.Kumagai and T.Nishizawa: *Tetsu-to-Hagané*, **55** (1969), S130.
- 25) T.Sakuma: *J. Jpn. Inst. Met.*, **20** (1981), 247.
- 26) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists*, American Ceramic Society, (1969).
- 27) C.Wagner: *Z. Elektrochem.*, **63** (1959), 772.
- 28) J.H.Swisher and E.T.Turkdogan: *Trans. AIME*, **239** (1967), 426.
- 29) M.Ihida, T.Ishii, S.Tsuchida and K.Gunji: *Tetsu-to-Hagané*, **53** (1967), 394.
- 30) J.H.Swisher: *Oxidation of Metals and Alloys*, ed. by D.L.Douglass, ASM, Metals Park, Ohio, (1971), Chapter 12.
- 31) J.L.Meijering: *Advances in Materials Research*, ed. by H.Herman, Wiley, New York, **5** (1971), 1.
- 32) R.A.Rapp and G.N.Goldberg: *Trans. AIME*, **236** (1966), 1616.
- 33) Y.Miyoshi and S.Kado: *J. Jpn. Inst. Met.*, **31** (1967), 481.
- 34) S.Kabayama and E.Kamijo: *J. Jpn. Inst. Met.*, **32** (1968), 1204.
- 35) T.Igarashi and M.Osada: *J. Jpn. Inst. Met.*, **44** (1980), 1224.
- 36) 西田恵三, 成田敏夫: 金属の高温酸化入門, 丸善, 東京, (1988), 99.
- 37) 和才京子, 向井楠宏: 超清浄鋼研究の最近の展開, 日本鉄鋼協会, 東京, (1999), 3.